

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176605

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

B22F 1/00

(21)Application number : 06-337078

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : KASAI MASUSHI
TAKAHASHI HIROTAKA
UEDA SATOHIRO

(54) PRODUCTION OF PALLADIUM COATED SILVER POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing palladium coated silver powder, by which particle diameter can be arbitrarily controlled while keeping sharp particle size distribution.

CONSTITUTION: A mixture of L-ascorbic acid with a hydrazine compd. is added as a reducing agent to an aq. soln. of silver-ammine chloride having $\geq 10\text{g/l}$ concn. of ammonium chloride, silver particles are formed at $30-70^\circ\text{C}$ and the objective palladium coated silver powder is obtd. by coating the silver particles with palladium. The particle size distribution can be controlled to the range of $0.3-1.0\mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the palladium covering silver dust characterized by returning chlorination ammine silver at the temperature of 30-70 degrees C with the mixture of L-ascorbic acid and a hydrazine compound in the approach of covering palladium to this silver granule child, and obtaining palladium covering silver dust after adding a reducing agent to a chlorination ammine silver water solution and forming a silver granule child.

[Claim 2] The manufacture approach of the palladium covering silver dust characterized by the ammonium-chloride concentration in a chlorination ammine silver water solution being 10 or more g/l in the approach of covering palladium to this silver granule child, and obtaining palladium covering silver dust after adding a reducing agent to a chlorination ammine silver water solution and forming a silver granule child.

[Claim 3] The process of the silver granule child who controls a silver granule child's particle size by adding the mixture of L-ascorbic acid and a hydrazine compound to a chlorination ammine silver water solution, facing returning chlorination ammine silver and generating a silver granule child, and adjusting the mixing ratio of L-ascorbic acid and a hydrazine compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to palladium covering silver dust suitable as a constituent for conductive film formation for forming the electrode of a stacked type ceramic condenser, the circuit of a laminating ceramic substrate, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The green sheet for stacked type ceramic condensers uses dielectrics, such as barium titanate, as a principal component, and the green sheet for laminating ceramic substrates uses an alumina, glass, etc. as a principal component. These principal components are mixed with a binder and a solvent, in order to form a required electrode and a circuit on the green sheet which formed this mixture by the doctor blade method, the roll coater method, etc., the constituent for conductive film formation is applied, and a stacked type ceramic condenser and a laminating ceramic substrate are manufactured by accumulating these [two or more layers] and calcinating at 900-1400 degrees C. It depends for this burning temperature on the degree of sintering of a principal component, and a required burning temperature is decided by the principal component.

[0003] This electrode and the constituent for conductive film formation used for a circuit are fused with that burning temperature, does not evaporate, but, moreover, must be able to be burned to the ceramic green sheet concerned. The various silver-palladium alloys with which palladium content differs as an electrical conducting material of such a constituent for conductive film formation corresponding to palladium or burning temperature are used. It enables it to sinter a principal component at low temperature more in the above laminating ceramic products in recent years, and corresponding to it, the electrical conducting material of the constituent for conductive film formation also enables it to use a cheaper silver-palladium alloy with low palladium content, and low-pricing of the laminating ceramic product by cost saving of these both is attained.

[0004] By the way, when manufacturing a silver-palladium alloy and the temperature up of the mixture of the end of silver dust (melting point of 960.5 degrees C) and palladium powder (melting point of 1552 degrees C) is carried out to burning temperature, there is a problem of fusing before silver dust alloys with palladium, forming a minute ball or evaporating. For this reason, the coprecipitation powder of silver-palladium is used for the above-mentioned conductive ingredient. Silver-palladium coprecipitation powder mixes sodium carbonate etc. with the solution mixed with the silver nitrate by the ratio of a request of a palladium nitrate, settles the carbonate of silver and palladium, makes reducing agents, such as formalin, a formic acid, and a hydrazine, act on this, is obtained, and is accepted to be an alloy powder once from the X diffraction Fig. However, if an electrode, a circuit, etc. are formed with the constituent for conductive film formation using this coprecipitation powder, in spite of carrying out specified quantity content of the palladium, the phenomenon which silver is fusing locally is accepted. For this reason, when this coprecipitation powder was used, silver-palladium coprecipitation powder with more how many minute palladium than the predetermined palladium content equivalent to burning temperature had to be used.

[0005] In order to solve such a trouble, this invention persons proposed the manufacture approach of the powder which covered the silver granule child with palladium (JP,1-198403,A). According to this, a silver granule child's front face whose mean particle diameter particle shape is 0.1-2 micrometers in a globular form mostly is covered with palladium, and melting of the silver in the middle of a temperature up and evaporation can be effectively prevented on the occasion of production of said silver-palladium alloy for electrical conducting materials. In addition, such a silver granule child is obtained from chloro diamine silver, a silver nitrate, and silver carbonate by reduction by the thiourea dioxide, the sodium borohydride, formalin, a hydrazine, etc.

[0006] Thus, stability of the presentation of a silver-palladium alloy has desired to control the particle size of palladium covering silver dust. Although the powder which has sharp particle size distribution with a detailed particle size of 0.3 micrometers or less is easily obtained by the approach of said open official report, it is a big size range beyond it, and it is difficult to control particle size to arbitration, with sharp particle size distribution maintained. This is because the particle size of the silver granule child who becomes the heart of palladium covering silver dust is mostly decided by the class of reducing agent. For example, although silver dust with a comparatively big particle size can be obtained if a reducing agent with comparatively weak reducing power like formalin is used, it will be difficult for arbitration to control particle size, and the variation in particle size will become large. If palladium is covered to such silver dust, only palladium covering silver dust with the large variation in particle size will be obtained.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is made in order to solve the above-mentioned trouble, and it provides arbitration with the manufacture approach of the palladium covering silver dust which can control particle size in 0.3-1.0 micrometers, with sharp particle size distribution maintained. Furthermore, the approach of manufacturing the silver granule child for manufacturing such palladium covering silver dust is offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, it faces adding a reducing agent to a chlorination ammine silver water solution, and forming a silver granule child, and the magnitude of the silver granule child who becomes the heart by the following approach, and the variation of particle size are controlled by this invention. That is, reduction of chlorination ammine silver is performed using the mixture of L-ascorbic acid and a hydrazine compound, and reduced temperature is made into 30-70 degrees C. Furthermore, it is desirable to make ammonium-chloride concentration in a chlorination ammine silver solution into 10 or more g/l. Thus, palladium is covered to the formed silver granule child, and palladium covering silver dust is obtained.

[0009]

[Function] In this invention, a hydrazine compound and the mixed solution of L-ascorbic acid are used as a reducing agent. As a hydrazine compound, although the mixture of a kind or some kinds can be used among hydrazine hydrate, an anhydrous hydrazine, hydrazine sulfate, and hydrazine hydrochloride, the ease of a price and handling to hydrazine hydrate is desirable.

[0010] On the occasion of reduction of silver, the particle size of the silver granule child who becomes the heart of palladium covering silver dust is controlled by this invention by changing the mixing ratio of a hydrazine compound and L-ascorbic acid. As a device in which a silver particle size changes, it thinks as follows by changing the mixing ratio of two kinds of said reducing agents. Reduction of the silver by the hydrazine compound progresses promptly far rather than the case where it is based on L-ascorbic acid. Therefore, in early stages of a reaction, after karyogenesis happens by reduction of the silver by the hydrazine compound and a hydrazine compound is consumed, reduction of the residual silver by L-ascorbic acid advances, and it is guessed that nuclear growth and grain growth take place. If there are few rates of a hydrazine compound, a silver granule child's particle size becomes large with growth of a small number of nuclei, and when there are many rates of a hydrazine compound conversely, and many silver nuclei become, what has a detailed silver granule child will be obtained. Therefore, the particle size of the silver granule child who becomes the heart of palladium covering silver dust, so that there are few amounts of the hydrazine compound to the silver reaction equivalent

becomes large, and a silver granule child's particle size becomes small, so that there are many amounts of a hydrazine compound.

[0011] In addition, although the amount of a hydrazine compound cannot be overemphasized, about the amount of L-ascorbic acid, the amount of it having to be below silver reduction equivalence in which non-returned silver does not remain in a silver reduction process is enough as it. Moreover, the temperature of the reaction mixture in the case of a silver reduction reaction has the desirable range of 30 degrees C - 70 degrees C. When temperature is lower than 30 degrees C and the silver concentration of a chlorination ammine silver solution is high, a silver chloride etc. will re-****. If the silver chloride which re-****(ed) is returned, the silver granule child who a configuration and magnitude wrote and became Lycium chinense will be generated and intermingled. Although such a situation is avoidable by lowering silver concentration, productivity worsens and it has a problem economically. Moreover, in a hot case, in order that the vaporization of ammonia may increase from a chlorination ammine silver solution, a silver ammine complex may decompose and a silver chloride etc. may ****, it is not more desirable than 70 degrees C.

[0012] Moreover, the reason for making an ammonium chloride live together in silver reduction reaction time in this invention is because it becomes possible for there to be effectiveness which lengthens time amount, i.e., an induction period, until a reducing agent is added to a silver solution and silver ****, and to press down the variation in particle size low by this. Thus, if an induction period can be lengthened, it can control that a reduction reaction begins in the condition with the uneven mixed state of a chlorination ammine silver water solution and a reducing agent, and, thereby, variation in a silver granule child's particle size can be lessened. The concentration of an ammonium chloride has desirable 10 g/l - 50 g/l. If fewer than 10 g/l, the induction period extension effectiveness is not enough, and in order that a silver granule child may **** in the condition with the uneven mixed state of reaction mixture, only a particle uneven as a result is obtained. In 50 or more g/l, since there is no difference in the description of the particle obtained even if it increases more than it, it is uneconomical. As it is the above, the palladium covering silver dust of the particle size of arbitration is got by covering the palladium of the amount of arbitration by the silver granule child who controlled particle size. Although especially the covering approach of palladium is not limited, after adding a hydrazine compound to a silver granule child's suspension, for example like JP,1-198403,A, approaches, such as holding at 60 degrees C and adding promptly palladium salting in liquid, such as a tetra-ammine palladium solution, are suitable.

[0013]

[Example] An example is indicated below.

(Example 1) The silver content dissolved the silver chloride (product made from Yokozawa Chemistry Metallurgy) equivalent to 18g in 220ml 25% aqueous ammonia (product made from Wako Pure Chem Industry). 4.6g (product made from Wako Pure Chem Industry) of ammonium chlorides was added to this, and solution temperature was held at 40 degrees C. This solution was used as A liquid. On the other hand, 11.3g (product made from Wako Pure Chem Industry) of L-ascorbic acid and 10.5g (the product made from Wako Pure Chem Industry, 2(NH₂)H₂O 98%) of hydrazine hydrate were dissolved in 50ml pure water, and solution temperature was held at 40 degrees C. This was made into B liquid. Subsequently, the silver granule child who uses a metering pump for this, adds, covering B liquid for 5 minutes, and becomes the heart was obtained, stirring A liquid.

[0014] Thus, after adding 30g of hydrazine hydrate to the suspension of the obtained silver again, the tetra-ammine JIKURO palladium (Pd(NH₃)₄Cl₂) solution with which palladium is equivalent to 50 g/l was added to 840ml and an instant, and palladium covering silver dust was obtained. In this way, after filtering and dissociating and drying, when it observed after washing the obtained palladium covering silver dust using the scanning electron microscope, the coefficient of variation (standard deviation) of particle size was 0.22 in the mean particle diameter of 0.4 micrometers.

[0015] (Example 2) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having changed into 0.02g the amount of the hydrazine hydrate used at the time of reduction of silver.

The mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.7 micrometers, and coefficient of variation was 0.28.

(Example 3) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having changed into 0.2g the amount of the hydrazine hydrate used at the time of reduction of silver. The mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.5 micrometers, and coefficient of variation was 0.24.

(Example 4) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 in the silver solution except having made the ammonium chloride into 65 g/l. The mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.4 micrometers, and coefficient of variation was 0.25.

[0016] (Example 5) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having made the silver reduction reaction into 32 degrees C. The mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.4 micrometers, and coefficient of variation was 0.26.

(Example 6) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having made the silver reduction reaction into 65 degrees C. The mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.4 micrometers, and coefficient of variation was 0.27.

(Example 7) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having not added an ammonium chloride in a silver solution. Although the mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.4 micrometers, coefficient of variation was as large as 0.52.

(Example 8) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 in the silver solution except having made ammonium-chloride concentration into 9.5 g/l. Although the mean particle diameter of the silver dust concerned was 0.4 micrometers, coefficient of variation was a little as large as 0.38.

[0017] (Example 1 of a comparison) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having made only into L-ascorbic acid the reducing agent used at the time of reduction of silver. The mean particle diameter of the silver dust concerned became large with 1.3 micrometers, and coefficient of variation was 0.35.

(Example 2 of a comparison) Palladium covering silver dust was obtained like the example 1 except having made only into hydrazine hydrate the reducing agent used at the time of reduction of silver. The mean particle diameter of the silver dust concerned was as small as 0.25 micrometers, and coefficient of variation was 0.27.

(Example 3 of a comparison) Although it was made to be the same as that of an example 1 except having carried out the silver reduction reaction at 25 degrees C, floc generated and desired palladium covering silver dust was not made.

(Example 4 of a comparison) Although it was made to be the same as that of an example 1 except having carried out the silver reduction reaction at 74 degrees C, floc generated and desired palladium covering silver dust was not made.

[0018] The above result was summarized in Table 1. In addition, in Table 1, the hydrazine equivalent says the hydrazine equivalent to Ag reduction.

[0019]

[Table 1]

The amount of Ag The amount of Pd **** ASUKORUBI Hydrazine NH4Cl Hydrazine N acid
Equivalent (g) (g) (g) (g) (%) (g/l)
Example 1 18 42 10.5 11.3 500 20 examples 2 18 42 0.02 11.3 1 20 examples 3 18 42 0.02 11.3 10
20 examples 4 18 42 10.5 11.3 500 65 examples 5 18 42 10.5 11.3 500 20 examples 6 18 42 10.5
11.3 500 20 examples 7 18 42 10.5 11.3 500 Zero example 8 18 42 10.5 11.3 500 Example 1 of 9.5
comparisons 18 42 0 11.3 0 Example 2 of 20 comparisons 18 42 10.5 0 500 Example 3 of 20
comparisons 18 42 10.5 11.3 500 Example 4 of 20 comparisons 18 42 10.5 11.3 500 20 Reduced
temperature Particle size Particle size Coefficient of variation Note (degree C) (micrometer)
Example 1 40 0.4 0.22 examples 2 40 0.7 0.28 examples 3 40 0.5 0.24 examples 4 40 0.4 0.25
examples 5 32 0.4 0.26 examples 6 65 0.4 0.27 examples 7 40 0.4 0.52 examples 8 40 0.4 Example
1 of 0.38 comparisons 40 1.3 Example 2 of 0.35 comparisons 40 0.25 Example 3 of 0.27
comparisons 25 --- --- Example 4 of a floc generation comparison 74 --- --- Floc generation
[0020] In addition, in Table 1, the hydrazine equivalent says the hydrazine equivalent to Ag
reduction.

[0021]

[Effect of the Invention] Since the approach by this invention is constituted as mentioned above, palladium covering silver dust can be obtained easily, controlling particle size within the limits of 0.3-1 micrometer.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176605

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F	1/02	A		
	1/00	K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-337078

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 笠井 益志

愛媛県新居浜市王子町3-543

(72) 発明者 高橋 洋孝

愛媛県新居浜市王子町3-512

(72) 発明者 上田 聡弘

愛媛県新居浜市王子町1-7

(74) 代理人 弁理士 鴨田 朝雄

(54) 【発明の名称】 パラジウム被覆銀粉の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 シャープな粒度分布を保ったまま0.3～1.0 μ mの範囲で任意に粒径を制御できるパラジウム被覆銀粉の製造方法を提供する。

【構成】 塩化アンモニウム濃度が10 g/l以上の塩化アンミン銀水溶液に、還元剤としてL-アスコルビン酸とヒドラジン化合物の混合物を加えて、30～70℃の温度で銀粒子を形成した後、該銀粒子にパラジウムを被覆してパラジウム被覆銀粉を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化アンミン銀水溶液に還元剤を加えて銀粒子を形成した後、該銀粒子にパラジウムを被覆してパラジウム被覆銀粉を得る方法において、塩化アンミン銀をL-アスコルビン酸とヒドラジン化合物の混合物により30～70℃の温度で還元することを特徴とするパラジウム被覆銀粉の製造方法。

【請求項2】 塩化アンミン銀水溶液に還元剤を加えて銀粒子を形成した後、該銀粒子にパラジウムを被覆してパラジウム被覆銀粉を得る方法において、塩化アンミン銀水溶液中の塩化アンモニウム濃度が10g/l以上であることを特徴とするパラジウム被覆銀粉の製造方法。

【請求項3】 塩化アンミン銀水溶液にL-アスコルビン酸とヒドラジン化合物の混合物を加えて塩化アンミン銀を還元して銀粒子を生成するに際し、L-アスコルビン酸とヒドラジン化合物の混合比を調整することにより、銀粒子の粒径を制御する銀粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサの電極や積層セラミック基板の回路等を形成するための導電性被膜形成用組成物として好適なパラジウム被覆銀粉とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサー用グリーンシートはチタン酸バリウム等の誘電体を主成分とし、積層セラミック基板用グリーンシートはアルミナ、ガラス等を主成分とする。これらの主成分をバインダおよび溶剤と混合し、該混合物をドクターブレード法、ロールコーター法等によって形成したグリーンシート上に、必要な電極、回路を形成するために導電性被膜形成用組成物を塗布し、これらを複数層積み重ねて900～1400℃で焼成することにより積層セラミックコンデンサーや積層セラミック基板が製造される。この焼成温度は主成分の焼結性に依存しており、主成分によって必要な焼成温度が決まる。

【0003】この電極、回路に用いられる導電性被膜形成用組成物は、その焼成温度で熔融したり、蒸発したりせず、しかも当該セラミックグリーンシートに焼付け可能なものでなければならない。このような導電性被膜形成用組成物の導電材料として、パラジウムまたは焼成温度に対応してパラジウム含有率の異なる種々の銀-パラジウム合金が用いられている。近年、上記のような積層セラミック製品において主成分をより低温で焼結できるようにし、それに対応して導電性被膜形成用組成物の導電材料も、パラジウム含有率の低い、より安価な銀-パラジウム合金を用いることができるようにし、これらの両方のコスト節約による積層セラミック製品の低価格化が図られている。

【0004】ところで、銀-パラジウム合金を製造する

場合、銀粉末（融点960.5℃）とパラジウム粉末（融点1552℃）の混合物を焼成温度に昇温すると、銀粉がパラジウムと合金化する前に熔融し、微小球化したり、蒸発してしまうという問題がある。このため、上記導電性材料には、銀-パラジウムの共沈粉末が用いられている。銀-パラジウム共沈粉末は、硝酸銀と硝酸パラジウムを所望の比率で混合した溶液と、炭酸ソーダ等を混合して銀およびパラジウムの炭酸塩を沈殿させ、これにホルマリン、ギ酸、ヒドラジン等の還元剤を作用せしめて得られるもので、X線回折図からは一応合金粉になっていると認められる。ところが、この共沈粉末を用いた導電性被膜形成用組成物により電極、回路等を形成してみると、パラジウムが所定量含有されているにも拘らず、局部的に銀が熔融している現象が認められる。このため、この共沈粉末を用いる場合、焼成温度に相当する所定のパラジウム含有率より幾分パラジウムが多めの銀-パラジウム共沈粉末を用いざるを得なかった。

【0005】このような問題点を解決するために、本発明者らは銀粒子をパラジウムで被覆した粉末の製造方法を提案した（特開平1-198403号公報）。これによれば、粒子形状がほぼ球形で平均粒子径が0.1～2μmの銀粒子の表面がパラジウムにより被覆されており、前記導電材料用銀-パラジウム合金の作製に際し、昇温途中の銀の熔融、蒸発を効果的に防止できる。なお、このような銀粒子は、クロロジアミン銀、硝酸銀、炭酸銀から二酸化チオ尿素、水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリン、ヒドラジン等による還元で得られる。

【0006】このように銀-パラジウム合金の組成が安定すると、パラジウム被覆銀粉の粒径を制御することが望まれてきた。前記公開公報の方法では、0.3μm以下の微細な粒径でシャープな粒度分布を有する粉末は容易に得られるものの、それ以上の大きな粒径範囲で、シャープな粒度分布を保ったまま任意に粒径を制御することは困難である。これはパラジウム被覆銀粉の芯となる銀粒子の粒径が、還元剤の種類によってほぼ決まってしまうためである。例えば、ホルマリンのような比較的還元力が弱い還元剤を用いれば、粒径が比較的大きな銀粉を得ることができるが、任意に粒径を制御することが難しく、また粒径のバラツキが大きくなってしまう。このような銀粉にパラジウムを被覆すると、粒径のバラツキが大きいパラジウム被覆銀粉しか得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するためになされたものであり、シャープな粒度分布を保ったまま0.3～1.0μmの範囲で任意に粒径を制御できるパラジウム被覆銀粉の製造方法を提供する。さらに、このようなパラジウム被覆銀粉を製造するための銀粒子を製造する方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するた

めに、本発明では、塩化アンミン銀水溶液に還元剤を加え銀粒子を形成するに際し、下記の方法により芯となる銀粒子の大きさ、および粒径のバラツキを制御する。すなわち、塩化アンミン銀の還元をL-アスコルビン酸とヒドラジン化合物の混合物を用いて行い、また、還元温度を30～70℃とする。さらに、塩化アンミン銀溶液中の塩化アンモニウム濃度を10g/l以上とすることが好ましい。このようにして形成された銀粒子にパラジウムを被覆してパラジウム被覆銀粉を得る。

【0009】

【作用】本発明では、還元剤としてヒドラジン化合物とL-アスコルビン酸の混合溶液を用いる。ヒドラジン化合物としては、抱水ヒドラジン、無水ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジンのうち一種または数種類の混合物を用いることができるが、価格と取扱いの容易さから抱水ヒドラジンが好ましい。

【0010】本発明では、銀の還元の際して、ヒドラジン化合物とL-アスコルビン酸の混合比を変えることによりパラジウム被覆銀粉の芯となる銀粒子の粒径を制御する。前記2種類の還元剤の混合比を変えることにより銀の粒径が変化する機構としては以下のように考えられる。ヒドラジン化合物による銀の還元は、L-アスコルビン酸による場合よりも、はるかに速やかに進む。従って、反応の初期には、ヒドラジン化合物による銀の還元により核発生が起こり、ヒドラジン化合物が消費された後に、L-アスコルビン酸による残存銀の還元が進行し、核成長と粒成長が起こると推察される。ヒドラジン化合物の割合が少ないと、少ない数の核の成長により銀粒子の粒径は大きくなり、逆にヒドラジン化合物の割合が多い場合は、銀の核が数多くなることにより銀粒子は微細なものが得られる。従って、銀の反応当量に対するヒドラジン化合物の量が少ないほど、パラジウム被覆銀粉の芯となる銀粒子の粒径は大きくなり、ヒドラジン化合物の量が多いほど、銀粒子の粒径は小さくなる。

【0011】なお、ヒドラジン化合物の量は、銀の還元等量以下でなければならないことは言うまでもないが、L-アスコルビン酸の量については、銀還元工程において未還元銀が残留しない量で十分である。また、銀の還元反応の際の反応液の温度は、30℃～70℃の範囲が好ましい。温度が30℃より低い場合は、塩化アンミン銀溶液の銀濃度が高い場合に、塩化銀等が再析出してしまう。再析出した塩化銀等が還元されると、形状や大きさが著しくことなつた銀粒子が生成し、混在してしまう。このような事態は、銀濃度を下げるにより回避できるが、生産性が悪くなり経済的に問題がある。また、70℃より高温の場合は、塩化アンミン銀溶液からアンモニアの揮散が多くなり、銀アンミン錯体が分解して、塩化銀等が析出するため好ましくない。

【0012】また、本発明において銀の還元反応時に塩化アンモニウムを共存させる理由は、銀溶液に還元剤が

加えられて銀が析出するまでの時間、即ち誘導時間を長くする効果があり、このことにより粒径のバラツキを低くおさえることが可能となるためである。このように誘導時間を長くすることができると、塩化アンミン銀水溶液と還元剤の混合状態が不均一な状態で還元反応が開始することを抑制でき、これにより銀粒子の粒径のバラツキを少なくすることができる。塩化アンモニウムの濃度は、10g/l～50g/lが好ましい。10g/lより少ないと誘導時間延長効果が十分でなく、反応液の混合状態が不均一な状態で銀粒子が析出してしまうため、結果として不均一な粒子しか得られない。50g/l以上ではそれ以上増しても得られる粒子の性状に差がないため不経済である。前記のようにして、粒径を制御した銀粒子に任意の量のパラジウムを被覆することで、任意の粒径のパラジウム被覆銀粉が得られる。パラジウムの被覆方法は特に限定しないが、例えば特開平1-198403号公報のように銀粒子の懸濁液にヒドラジン化合物を加えた後、60℃に保持して、テトラアンミンパラジウム溶液等のパラジウム塩溶液を速やかに加える等の方法が好適である。

【0013】

【実施例】以下に実施例を記載する。

（実施例1）銀量が18gに相当する塩化銀（横沢化学冶金（株）製）を220mlの25%アンモニア水（和光純薬工業（株）製）に溶解した。これに塩化アンモニウム（和光純薬工業（株）製）4.6gを加え、液温を40℃に保持した。この溶液をA液とした。一方、50mlの純水にL-アスコルビン酸（和光純薬工業（株）製）11.3gと抱水ヒドラジン（和光純薬工業（株）製）(NH₂)₂H₂O 98% 10.5gを溶解し、液温を40℃に保持した。これをB液とした。次いで、A液を攪拌しながら、これに定量ポンプを用いてB液を5分間かけて添加して芯となる銀粒子を得た。

【0014】このようにして得た銀の懸濁液に再度、抱水ヒドラジン30gを加えた後、パラジウムが50g/lに相当するテトラアンミンジクロパラジウム(Pd(NH₃)₄Cl₂)溶液を840ml、瞬時に加えてパラジウム被覆銀粉を得た。こうして得たパラジウム被覆銀粉を洗浄後、濾過して分離し、乾燥した後、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、平均粒子径0.4μmで粒径の変動係数（標準偏差）は0.22であった。

【0015】（実施例2）銀の還元時に用いる抱水ヒドラジンの量を0.02gに変えた以外は実施例1と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は0.7μmで、変動係数は0.28であった。

（実施例3）銀の還元時に用いる抱水ヒドラジンの量を0.2gに変えた以外は実施例1と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は0.5μmで、変動係数は0.24であった。

（実施例4）銀溶液に塩化アンモニウムを65g/lと

した以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ で、変動係数は 0.25 であった。

【0016】(実施例 5) 銀の還元反応を 32°C とした以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ で、変動係数は 0.26 であった。

(実施例 6) 銀の還元反応を 65°C とした以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ で、変動係数は 0.27 であった。

(実施例 7) 銀溶液に塩化アンモニウムを添加しなかった以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ であったが、変動係数は 0.52 と大きかった。

(実施例 8) 銀溶液に塩化アンモニウム濃度を 9.5 g/l とした以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ であったが、変動係数は 0.38 とやや大きかった。

【0017】(比較例 1) 銀の還元時に用いる還元剤を *20

* L-アスコルビン酸だけにした以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $1.3 \mu\text{m}$ と大きくなり、変動係数は 0.35 であった。

(比較例 2) 銀の還元時に用いる還元剤を抱水ヒドラジンだけにした以外は実施例 1 と同様にしてパラジウム被覆銀粉を得た。当該銀粉の平均粒子径は $0.25 \mu\text{m}$ と小さく、変動係数は 0.27 であった。

(比較例 3) 銀の還元反応を 25°C で実施した以外は実施例 1 と同様にしたが、凝集体が生成してしまい、所望のパラジウム被覆銀粉ができなかった。

(比較例 4) 銀の還元反応を 74°C で実施した以外は実施例 1 と同様にしたが、凝集体が生成してしまい、所望のパラジウム被覆銀粉ができなかった。

【0018】以上の結果を表 1 にまとめた。なお、表 1 において、ヒドラジン当量は、 Ag 還元に対するヒドラジン当量をいう。

【0019】

【表 1】

	Ag 量	Pd 量	抱水 ヒドラジン	アスコル ビン酸	ヒドラジン 当量	NH_4Cl
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(g/l)
実施例 1	18	42	10.5	11.3	500	20
実施例 2	18	42	0.02	11.3	1	20
実施例 3	18	42	0.02	11.3	10	20
実施例 4	18	42	10.5	11.3	500	65
実施例 5	18	42	10.5	11.3	500	20
実施例 6	18	42	10.5	11.3	500	20
実施例 7	18	42	10.5	11.3	500	0
実施例 8	18	42	10.5	11.3	500	9.5
比較例 1	18	42	0	11.3	0	20
比較例 2	18	42	10.5	0	500	20
比較例 3	18	42	10.5	11.3	500	20
比較例 4	18	42	10.5	11.3	500	20
	還元温度	粒径	粒径 変動係数	備考		
	($^\circ\text{C}$)	(μm)				
実施例 1	40	0.4	0.22			
実施例 2	40	0.7	0.28			
実施例 3	40	0.5	0.24			
実施例 4	40	0.4	0.25			
実施例 5	32	0.4	0.26			
実施例 6	65	0.4	0.27			
実施例 7	40	0.4	0.52			
実施例 8	40	0.4	0.38			
比較例 1	40	1.3	0.35			
比較例 2	40	0.25	0.27			
比較例 3	25	---	---	凝集体生成		
比較例 4	74	---	---	凝集体生成		

(5)

特開平 8-176605

7

8

【0020】なお、表1において、ヒドラジン当量は、
Ag還元に対するヒドラジン当量をいう。

【0021】

【発明の効果】本発明による方法は以上のように構成されているので、0.3～1 μ mの範囲内で粒径を制御しつつパラジウム被覆銀粉を容易に得ることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)